

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269233

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl.

C08F220/68
 C08F290/06
 C08K 5/15
 C08K 5/357
 C08L 71/00
 C09K 9/02
 G02B 1/04
 G03C 1/73

(21)Application number : 10-074141

(71)Applicant : TOKUYAMA CORP

(22)Date of filing : 23.03.1998

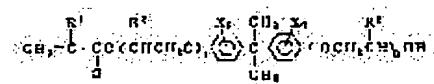
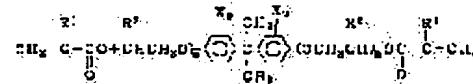
(72)Inventor : HARA TADASHI
MOMOTA JUNJI

(54) HARDENABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition giving a hardened item showing a high refractive index by including the composition difunctional polymerizable monomer, a monofunctional polymerizable monomer and a polymerizable monomer other than said monomers.

SOLUTION: A hardenable composition contains 100 pts.wt. of a polymerizable monomer (A) comprising a difunctional polymerizable monomer represented by formula I and 5–50 wt.% of a monofunctional polymerizable monomer represented by formula II and 1–1,000 pts.wt. of a polymerizable monomer (B) other than the component A. A photochromic hardenable composition is obtained by mixing 0.001–10 pts.wt. of a photochromic compound with 100 pts.wt. of the hardenable composition. The component B is a monomer such as a glycidyl (meth)acrylate and the like and a chromene compound of the photochromic compounds is represented by formula III (R₁ and R₂ are H or methyl; X is Br, Cl or H; p and q are 1–2; m and n are 1–4; and R₄ to R₇ are H, an alkyl, an aryl, a substituted amino group, a saturated heterocyclic group, an unsaturated heterocyclic group or the like).



II

III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 11-269233

(43) 公開日 平成 11 年 (1999) 10 月 5 日

(51) Int.Cl.⁶
C08F220/68
290/06
C08K 5/15
5/357
C08L 71/00

識別記号 庁内整理番号
C08F220/68
290/06
C08K 5/15
5/357
C08L 71/00

F I
C08F220/68
290/06
C08K 5/15
5/357
C08L 71/00

技術表示箇所
B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁) 最終頁に統ぐ

(21) 出願番号 特願平 10-74141

(22) 出願日 平成 10 年 (1998) 3 月 23 日

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ
山口県徳山市御影町 1 番 1 号

(72) 発明者 原 忠司

山口県徳山市御影町 1 番 1 号 株式会社ト
クヤマ内

(72) 発明者 百田 潤二

山口県徳山市御影町 1 番 1 号 株式会社ト
クヤマ内

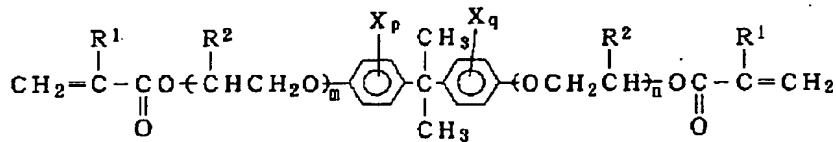
(54) 【発明の名称】硬化性組成物

(57) 【要約】 (修正有)

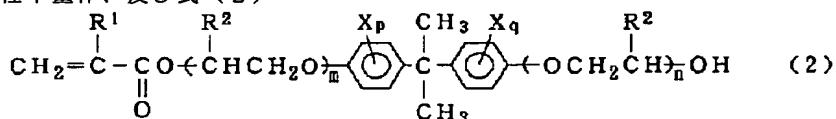
【課題】 容易に液状の硬化性組成物を得ることができ

るといった操作性に優れた組成物を得ること

【解決手段】 (A) 式 (1)



で示される 2 官能重合性単量体、及び式 (2)

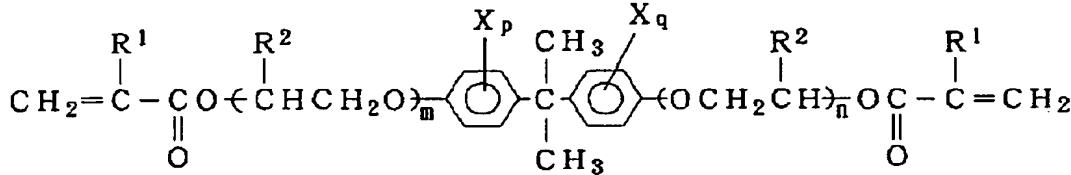


で示される单官能重合性単量体からなり、これらの合計量中式 (2) の単量体の割合が 5 ~ 50 重量% である重合性単量体 100 重量部、並びに、(B) 式 (1) 式 (2) 以外の重合性単量体 1 ~ 100 重量部を含有し

てなる硬化性組成物、上記の重合性組成物 100 重量部に対して、フォトクロミック化合物 0.001 ~ 1.0 重量部を含有したフォトクロミック硬化性組成物、硬化させた光学材料

【特許請求の範囲】

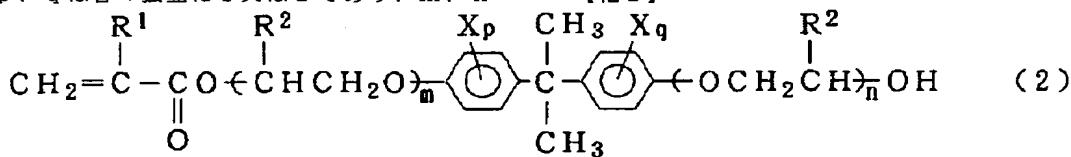
【請求項1】 (A) 下記一般式(1)



【化1】

(1)

(但し、R¹、R²はそれぞれ同一又は異なる水素原子又はメチル基であり、Xは臭素原子、塩素原子又は水素原子であり、p、qは各々独立に1又は2であり、m、nは各々独立に1～4の整数である。)で示される2官能重合性単量体、及び下記一般式(2)



(但し、R¹、R²はそれぞれ同一又は異なる水素原子又はメチル基であり、Xは臭素原子、塩素原子又は水素原子であり、p、qは各々独立に1又は2であり、m、nは各々独立に1～4の整数である。)で示される单官能重合性単量体からなり、これらの合計量中に占める一般式(2)で示される单官能重合性単量体の割合が5～50重量%である重合性単量体100重量部、並びに、(B)上記一般式(1)で示される2官能重合性単量体及び一般式(2)で示される单官能重合性単量体からなる重合性単量体以外の重合性単量体1～1000重量部を含有してなることを特徴とする硬化性組成物。

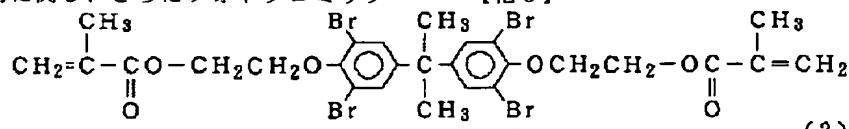
【請求項2】 請求項1記載の硬化性組成物100重量部に対して、フォトクロミック化合物0.001～10重量部を含有してなるフォトクロミック硬化性組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の硬化性組成物を硬化させてなる光学材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

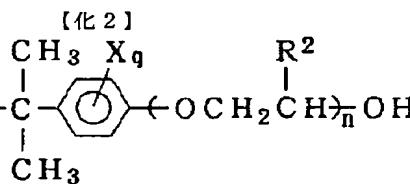
【発明の属する技術分野】 本発明は、共重合させる相手の重合性単量体に対する溶解度が高いために操作性に優れ、しかも高屈折率という光学物性に優れた重合性単量体を含む硬化性組成物に関し、さらにフォトクロミック



(3)

【0006】この化合物を用いた樹脂は屈折率が約1.60と高く、また光学的にも均質であり優れた物性を示す。一般にメガネレンズなどに使用する硬化性組成物は液状であることが必要であるが、式(3)で表される化合物自身の性状は固体であるため、液状の他の重合性単量体に溶解して使用するのが一般的である。しかしながら

10 は各々独立に1～4の整数である。)で示される2官能重合性単量体、及び下記一般式(2)



20 化合物を加えた場合には発色濃度が高く、耐久性の良い硬化体を与える硬化性組成物及びその硬化性組成物を硬化させてなる光学材料に関する。

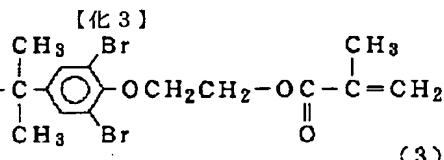
【0002】

【従来の技術】 従来、無機ガラスに代わる有機ガラスについては種々研究されているが、欠点も多く、まだ十分に満足しうる性状のものは得られていない。例えばメチルメタクリレートやジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)を主成分とする単量体を重合した硬化体は、レンズ等の光学材料として使用されているが、その屈折率は約1.50と低い。

30 【0003】 この欠点を改良した高屈折率樹脂も種々提案されている。例えば、ポリカーボネート、ポリスルホン系の高屈折率樹脂が提案されている。これらの樹脂は屈折率が約1.60と高いものの、光透過率が低く、光学的均質性に欠け、また着色するなどの問題がある。

【0004】 このため、架橋性の高屈折率樹脂が種々提案されている。例えば特開昭56-166214号公報には下記式(3)で表される化合物を含んだ高屈折率樹脂が提案されている。

【0005】



(3)

ら、この化合物はスチレンやベンジルメタクリレートなどの特定の重合性単量体以外の単量体に対しては溶解度が小さく、式(3)で表される化合物の高屈折率という物性を十分発揮できない。また、室温以上の高温では液状の他の重合性単量体への式(3)で表される化合物の溶解度は大きくなるが、操作中に重合反応が進行する。

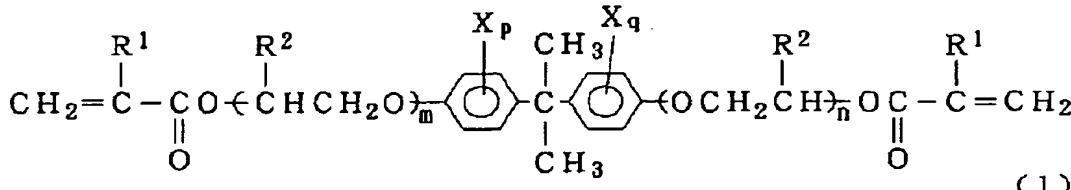
あるいは重合時に歪みが生じる等の問題がある。

【0007】また、特開昭59-193915号公報には式(3)で表される化合物の溶融状態での光照射による硬化体の製造方法が記載されている。しかしながら、上記製造方法では光照射のための特殊な装置が必要であり、メガネレンズなどを成型するために一般的に用いられている熱重合装置が使用できないといった問題がある。

【0008】ところで、フォトクロミズムとは、ここ数年来注目をひいてきた現象であって、ある化合物に太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり、光の照射を止めて暗所に置くと元の色に戻る可逆作用のことである。この性質を有する化合物は、フォトクロミック化合物と呼ばれ、従来から種々の構造の化合物が合成され提案されてきた。

【0009】フォトクロミズムを利用したものにフォトクロミックプラスチックレンズがあり、特開平3-124790号公報などにフォトクロミック化合物をラジカル重合性単量体に溶解させたフォトクロミック硬化性組成物が提案され、これを硬化することでフォトクロミック樹脂を得る方法が開示されている。特にこの硬化物をフォトクロミックレンズとして使用することが提案されている。しかしながら、これらの発明の多くは屈折率が1.55未満の材料である。

【0010】ところで、メガネレンズは、より薄いものが求められる。このため、使用する樹脂の高屈折率化が種々検討されて、レンズ用硬化物やモノマー組成物が数多く検討され、提案されている。しかしながら、1.56を超えるようなフォトクロミックレンズに関する検討例は少なく、特開平8-169918号公報に開示されているほかは積極的な技術開発の開示例は少ない。また、一般的な高屈折率重合性単量体としてスチリル系化合物が数多く検討されているが、これらの高屈折率硬化物のフォトクロミック性は低屈折率の硬化物に比べ耐久性が低く、さらに発色濃度も低いといった欠点を有しているため、フォトクロミックレンズとして実用的ではない。



【0016】(但し、R¹、R²はそれぞれ同一又は異なる水素原子又はメチル基であり、Xは臭素原子、塩素原子又は水素原子であり、p、qは各々独立に1又は2であり、m、nは各々独立に1~4の整数である。) で示

【0011】上記式(3)で表される化合物を主成分として含む硬化性組成物から得られるフォトクロミック硬化体は、フォトクロミック性の耐久性や発色濃度に問題はないものの、式(3)で表される化合物の溶解度が低いために式(3)で表される化合物の含有量を大きくすることが困難であり、また、式(3)で表される化合物の含有量を大きくするために共重合単量体にスチレンを用いると、耐久性と発色濃度が低下するという問題があった。また、上記の特開昭59-193915号公報記載の製造法を用いてフォトクロミック硬化体を得ようとすると、光照射によってフォトクロミック化合物が劣化して、実用的な耐久性が得られない等の問題が生じる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術の欠点を補う新しい技術の開発が望まれてきた。即ち、本発明の目的は、共重合させる相手の重合性単量体に対する上記式(3)で表される化合物及びその類似体の溶解度を高め、硬化体の高屈折率化を容易にした硬化性組成物、さらに、フォトクロミック化合物を加えた際には、発色濃度や耐久性が十分実用的なフォトクロミック硬化性組成物並びにその上記硬化性組成物を硬化させてなる光学材料を提案することである。

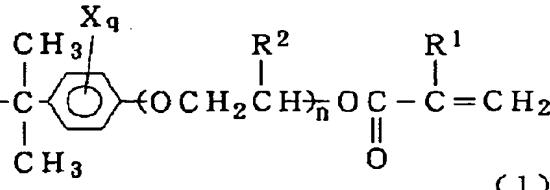
【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高屈折率で光学的均質性に優れた特定の2官能重合性単量体の溶解度を大きくし、高屈折率の硬化体を従来と同様の簡便な方法で得ることのできる組成物について、また、フォトクロミック性に関しては、大きな発色濃度並びに耐久性に優れた、フォトクロミックレンズに代表されるフォトクロミック硬化体を得るための組成物について鋭意研究を続けた。その結果、特定の2官能重合性単量体と单官能重合性単量体の混合物が、前記の要求物性を満たす硬化体の製造に好適な組成物であることを見いだし、本発明を完成させるに至った。

【0014】即ち、本発明は、(A) 下記一般式(1)

【0015】

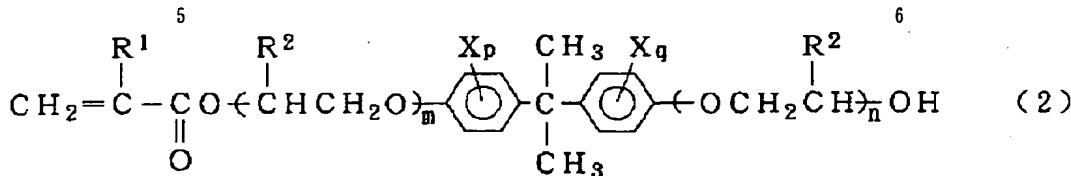
【化4】



される2官能重合性単量体、及び下記一般式(2)

【0017】

【化5】



【0018】(但し、R'、R²はそれぞれ同一又は異なる水素原子又はメチル基であり、Xは臭素原子、塩素原子又は水素原子であり、p、qは各々独立に1又は2であり、m、nは各々独立に1～4の整数である。)で示される単官能重合性单量体からなり、これらの合計量中に占める一般式(2)で示される単官能重合性单量体の割合が5～50重量%である重合性单量体100重量部、並びに、(B)上記一般式(1)で示される2官能重合性单量体及び一般式(2)で示される単官能重合性单量体からなる重合性单量体以外の重合性单量体1～1000重量部を含有してなることを特徴とする硬化性組成物である。また、他の発明は上記硬化性組成物100重量部に対して、フォトクロミック化合物0.001～10重量部を含有してなるフォトクロミック硬化性組成物である。さらには、上記硬化性組成物を硬化させてなる光学材料である。

[0019]

【発明の実施の形態】本発明における一般式（1）及び（2）で示される重合性単量体において、置換基R'及びR²はそれぞれ同一又は異なる水素原子又はメチル基である。置換基R¹は、得られる硬化体の屈折率を上昇させるためには水素原子が好ましいが、一般式（1）で示される2官能重合性単量体の（B）成分への溶解度を大きくするためにはメチル基が好ましい。また、m、nは各々独立に1～4の整数であるが、得られる硬化体の硬度や耐熱性、さらには屈折率の上昇のためには1又は2が好ましい。Xは臭素原子、塩素原子又は水素原子であるが、得られる硬化体の屈折率を上昇させるためには臭素原子が好ましい。また、p、qはXの個数を示し、各々独立に1又は2である。

〔0020〕一般式(1)及び(2)で示される重合性单量体は、置換基R'及びR''がそれぞれ同一又は異なる水素原子又はメチル基であり、m、nが1又は2であり、Xが臭素原子であり、p、qが1又は2であるものが好ましい。

【0021】一般式(1)で示される2官能重合性单量体を具体的に例示すると、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロイルオキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2-(4-メタクリ

ロイルオキシエトキシエトキシフェニル) - 2 - (4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシソプロポキシ-3, 5-ジプロモフェニル) プロパン等を挙げるこ

【0022】本発明において、一般式(2)で示される単官能重合性单量体は、一般式(1)で示される2官能重合性单量体に対応するモノエステル体である必要はないが、製造しやすさの点から一般式(1)で示される2官能重合性单量体に対応していることが好ましい。一般式(2)で示される単官能重合性单量体を具体的に例示すると、2-(4-メタクリロイルオキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)-2-(4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2-(4-メタクリロイルオキシエトキシ-3, 5-ジクロロフェニル)-2-(4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2-(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2-(4-アクリロイルオキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)-2-(4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2-(4-メタクリロイルオキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)-2-(4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2-(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2-(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)-2-(ヒドロキシエトキシエトキシフェニル)プロパン、2-(4-メタクリロイルオキシイソプロポキシ-3, 5-ジプロモフェニル)-2-(4-ヒドロキシイソプロポキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン等を挙げることができる。

【0023】一般式(1)で示される2官能重合性単量体及び一般式(2)で示される単官能重合性単量体の合計量中における一般式(2)で示される単官能重合性単量体の割合は、5～50重量%であるが、(B)成分に対する一般式(1)で示される2官能重合性単量体の溶解度や、得られる硬化体の耐熱性、硬度を考慮すると、5～30重量%が好ましく、さらには5～20重量%が特に好ましい。一般式(1)で示される2官能重合性単量体及び一般式(2)で示される単官能重合性単量体の合計量中における一般式(2)で示される単官能重合性単量体の割合が5重量%未満の時は一般式(1)で示される2官能重合性単量体の(B)成分に対する溶解性が大きくならないため、一般式(2)で示される単官能重

合性单量体の割合は5重量%以上であることが必要である。また、一般式(2)で示される单官能重合性单量体の割合が50重量%を越えると、得られる硬化体の耐熱性や硬度が小さくなるため、一般式(2)で示される单官能重合性单量体の割合は50重量%以下であることが必要である。

【0024】本発明における(B)成分は上記した一般式(1)で示される2官能重合性单量体及び一般式

(2)で示される单官能重合性单量体と共に重合可能な重合性单量体であれば特に制限されないが、(B)成分として好適に使用できる化合物を具体的に例示すると、グリシジル(メタ)アクリレート、 β -メチルグリシジル(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-モノグリシジルエーテル-メタクリレート、4-グリシジルオキシブチルメタクリレート、3-(グリシジル-2-オキシエトキシ)-2-ヒドロキシプロビルメタクリレート、3-(グリシジルオキシ-1-イソプロビルオキシ)-2-ヒドロキシプロビルアクリレート、3-(グリシジルオキシ-2-ヒドロキシプロビルオキシ)-2-ヒドロキシプロビルアクリレート、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、イソボルニル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニル、トリプロモフェニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルコキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、トリフロロメチル(メタ)アクリレート等の单官能(メタ)アクリレート系重合性单量体；トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ノナエチレングリコールジメタクリレート、テトラデカエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、ノナプロピレングリコールジメタクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、水添加ビスフェノールAエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物のアクリル酸およびメタクリル酸エステル化合物、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンポリエトキシジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エチレングリコール又はポリエチレングリコールとグリシジル(メタ)アクリレートの反応生成物、プロピレングリコール又はポリプロピレングリコールとグリシジル(メタ)アクリレートの

反応生成物、ビスフェノールAエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物とグリシジル(メタ)アクリレートの反応生成物、水添加ビスフェノールAエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物とグリシジル(メタ)アクリレートの反応生成物、ウレタンアクリレート等の多官能性(メタ)アクリレート系重合性单量体；スチレン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレンダイマー、ビニルナフタレン、イソプロペニルナフタレン、プロモスチレン、ジビニルベンゼン等のスチリル系重合性单量体が挙げられる。これらの(メタ)アクリレート系重合性单量体及び/又はスチリル系重合性单量体は一種または二種以上を混合して使用できる。

【0025】本発明の硬化性組成物は、(B)成分を、一般式(1)で示される2官能重合性单量体及び一般式(2)で示される单官能重合性单量体からなる重合性单量体100重量部に対し、1~1000重量部含有する。(B)成分が1重量部未満のときは、一般式(1)で示される2官能重合性单量体が溶解しない、あるいは硬化性組成物を硬化させて得られる硬化体が均一にならない。また、(B)成分が1000重量部を越えると、一般式(1)で示される2官能重合性单量体の高屈折率であるという物性を十分發揮できない。一般式(1)で示される2官能重合性单量体の溶解性、硬化体の高屈折率化の点から、(B)成分の含有量は、好ましくは10~500重量部、更に好ましくは30~300重量部である。

【0026】本発明の硬化性組成物の製造方法は特に制限されず、一般式(1)で示される2官能重合性单量体及び一般式(2)で示される单官能重合性单量体からなる重合性单量体と(B)成分とを室温下で混合攪拌し、溶解して均一の溶液とすればよい。またこのとき、一般式(1)で示される2官能重合性单量体及び一般式

(2)で示される单官能重合性单量体からなる重合性单量体を得る方法も特に限定されず、例えば、(i)一般式(1)で示される2官能重合性单量体を得るためにエステル化反応を途中で止めて所望のモノエステル体含量の一般式(1)で示される2官能重合性单量体及び一般式(2)で示される单官能重合性单量体からなる重合性单量体を得る方法、(ii)

一般式(1)で示される2官能重合性单量体を一般式(2)で示される单官能重合性单量体に溶解して一般式(1)で示される2官能重合性单量体及び一般式(2)で示される单官能重合性单量体を得る方法、(iii)

一般式(1)で示される2官能重合性单量体を一度溶媒に溶かして均一溶液にした後、溶媒を留

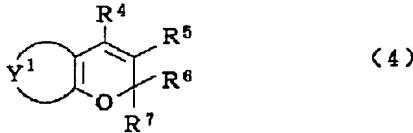
去して一般式(1)で示される2官能重合性单量体及び一般式(2)で示される单官能重合性单量体からなる重合性单量体を得る方法等を挙げることができる。

【0027】次に、本発明において用いられるフォトクロミック化合物は、フォトクロミック作用を示す化合物を何ら制限なく採用することができる。例えば、フルギド化合物、クロメン化合物及びスピロオキサジン化合物等のフォトクロミック化合物がよく知られており、本発明においてはこれらのフォトクロミック化合物を使用することができる。上記のフォトクロミック化合物としては、米国特許第4882438号公報、米国特許第4960678号公報、米国特許第5130058号公報、米国特許第5106998号公報、国際公開特許第9422854号公報、国際公開特許第9505371号公報、米国特許第4913544号公報、欧州公開特許第0600669号公報等で公知の化合物を好適に使用できる。これらのフォトクロミック化合物は1種又は2種以上を混合して使用でき、その配合比は使用する用途に応じて決定してゆけばよい。

【0028】本発明において好適に使用できるフォトクロミック化合物のうち、クロメン化合物は一般式(4)で表すことができる。

【0029】

【化6】



【0030】(但し、R'、R⁵、R⁶およびR⁷は、それぞれ同一または異なる水素原子、アルキル基、アリール基、置換アミノ基、飽和複素環基又は不飽和複素環基であり、R'およびR⁷は、一緒になって環を形成していくともよく、

【0031】

【化7】



【0032】で示される基は、それぞれハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～14のアルコキシアリール基、炭素数1～10の置換アミノ基、ニトロ基及びシアノ基よりなる群から選ばれた少なくとも一種の置換基で置換されていてもよい、二価の芳香族炭化水素基または二価の不飽和複素環基である。) 上記式(4)中、R'、R⁵、R⁶およびR⁷で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基等の炭素数1～4のアルキル基を挙げることができ、アリール基としてはフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の

炭素数6～10のアリール基を挙げることができる。また、置換アミノ基は、上記したようなアルキル基またはアリール基で水素原子の少なくとも1つが置換されたアミノ基を挙げることができ、また、飽和複素環基は、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環等の窒素原子、酸素原子、またはイオウ原子を環構成原子として1～2個含む5～6員環から誘導される一価の基を挙げができる。また、不飽和複素環基としては、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、インドール環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環等から誘導される炭素数4～9の基を挙げができる。

【0033】上記式(4)中、R'およびR⁷が一緒になって形成する環は、ノルボルニリデン基、ビシクロ

【3.3.1】9-ノニリデン基等をあげることができる。

【0034】また、上記式(4)中、

【0035】

【化8】



【0036】で示される二価の芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環1個またはその2～3個の縮合環から誘導される二価の基を挙げることができ、また、二価の不飽和複素環基としては、酸素原子、窒素原子、またはイオウ原子を環構成原子として1～2個含む5～7員環またはこれとベンゼン環との縮合環から誘導される二価の基を挙げができる。二価の芳香族炭化水素基を具体的に例示すると、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環等から誘導される炭素数6～14の基をあげることができ、また、二価の不飽和複素環基を具体的に例示すると、フラン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピロール環、チオフェン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環等から誘導される炭素数4～9の基を挙げができる。

【0037】これらの二価の芳香族炭化水素基または不飽和複素環基は水素原子の少なくとも一つが置換されていてもよい、その置換基としては、特に制限されないが、例えば、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子：メチル基、エチル基等の炭素数1～10のアルキル基：メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基：フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～10のアリール基：炭素数7～14のアルコキシアリール基(炭素数1～4のアルコキシ基で置換された炭素数6～10のアリール基)：ジメチルアミノ基、ピロリジニル基、ピベリジニル基、モルホリノ基等の炭素数1～10の置換アミノ基：ニトロ基：シアノ基等を例示する

ことができる。

【0038】クロメン化合物としては、特にR'およびR''は共に水素原子であり、R'およびR''は、それぞれ同一または異なるアリール基であるか、または不飽和複素環基であるか、若しくはこれらが一緒になって形成されたビシクロ[3.3.1]9-ノニリデン基またはノルボルニリデン基であり、

【0039】

【化9】



【0040】は、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のアルコキシ基で置換されていてもよいナフタレン環から誘導される基である化合物が好適に使用できる。

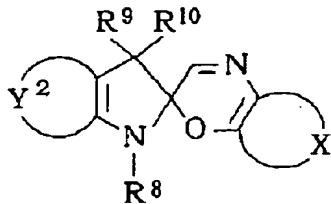
【0041】本発明において好適に使用できるクロメン化合物を具体的に例示すれば、次のような化合物を例示することができる。

- 【0042】1) スピロ[ノルボルナン-2, 2'-[2H]ベンゾ[h]クロメン]
- 2) スピロ[ビシクロ[3.3.1]ノナン-9, 2'-[2H]ベンゾ[h]クロメン]
- 3) 7'-メトキシスピロ[ビシクロ[3.3.1]ノナン-9, 2'-[2H]ベンゾ[h]クロメン]
- 4) 7'-メトキシスピロ[ノルボルナン-2, 2'-[2H]ベンゾ[h]クロメン]
- 5) 3, 3-ビス(3-フルオロ-4-メトキフェニル)-6-モルホリノ-3H-ベンゾ[f]クロメン
- 6) 3, 3-ビス(4-メトキフェニル)-6-モルホリノ-3H-ベンゾ[f]クロメン
- 7) 3-(3-トリフルオロメチル-4-メトキフェニル)-3-(4-メトキフェニル)-6-チオモルホリノ-3H-ベンゾ[f]クロメン

また、本発明で好適に用いられるスピロオキサジン化合物は、一般式(5)で表すことができる。

【0043】

【化10】



(3)

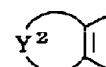
【0044】ここで、一般式(5)において、R'、R''およびR'''は、それぞれ同一または異なるアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルカルキル基、アルコキ基、アルコキシアルキル基、アルコキカルボニルアルキル基、アリール基、アラルキル基、アリーロキシ基、アシル基、アシロキシ基また

はアミノ基であり、R'およびR'''は、一緒になって環を形成してもよく、R'、R''およびR'''は置換基を有してもよく、置換基としては上記のような基のほかに、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基または複素環基等が上げられる。

【0045】上記式(5)中のR'、R''およびR'''で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等の炭素数1～10のアルキル基を挙げることが

- 10 でき、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3～10のシクロアルキル基を挙げることができ、シクロアルアルキル基としてはシクロプロピルメチル基、シクロヘキシルメチル基、2-シクロヘキシルエチル基等の炭素数4～11のシクロアルアルキル基を挙げることができ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基を挙げることができ、アルコキシアルキル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等の炭素数2～11のアルコキシアルキル基を挙げることができ、アルコキカルボニル基としてはメトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルメチル基等の炭素数3～12のアルコキシカルボニルアルキル基を挙げることができ、アリール基としてはフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数6～12のアリール基を挙げることができ、アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等の炭素数7～14のアラルキル基を挙げることができ、アリーロキシ基としてはフェノキシ基、ナフトキシ基等の炭素数6～12のアリーロキシ基を挙げことができ、アシル基としてはアセチル基、ベンゾイル基等の炭素数2～14のアシル基を挙げることができ、アシロキシ基としてはアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等の炭素数2～14のアセトキシ基を挙げることができ、また、アミノ基としてはメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ビペリジノ基、モルホリノ基等
- 20 の炭素数1～10のアミノ基を挙げができる。
- 30 【0046】また、
- 40 【0047】

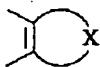
【化11】



【0048】で示される基は、それぞれ置換されていてもよい二価の芳香族炭化水素基または二価の不飽和複素環基であり、一般式(4)で示されるクロメン化合物の項で例示されたものと同じ基が採用される。

【0049】

【化12】

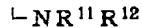


【0050】で示される基は、それぞれ置換されていてもよい二価の芳香族炭化水素基または二価の不飽和複素環基である。二価の芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環1個またはその2~3個の縮合環から誘導される二価の基を挙げることができ、また、二価の不飽和複素環基としては、酸素原子、窒素原子、またはイオウ原子を環構成原子として1~2個含む5~7員環またはこれとベンゼン環との縮合環から誘導される二価の基を挙げができる。二価の芳香族炭化水素基を具体的に例示すると、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環等から誘導される炭素数6~14の基をあげることができ、また、二価の不飽和複素環基を具体的に例示すると、フラン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピロール環、チオフェン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環等から誘導される炭素数4~9の基を挙げができる。

【0051】また、上記の二価の芳香族炭化水素基又は二価の不飽和複素環基の置換基としては上記のR¹、R²およびR¹¹で述べたものと同じ基を選択できるが、中でも

【0052】

【化13】



【0053】(但し、R¹¹およびR¹²はそれぞれ同一又は異なる、置換されていても良い、アルキル基、アルコキシ基またはアリル基等であり、またR¹¹およびR¹²は互いに結合、環化し、含窒素複素環を形成しても良い。)で示される基で置換された二価の芳香族炭化水素基または二価の不飽和複素環基が、初期のフォトクロミック性能においてその発色濃度が高い点で好適である。

【0054】本発明で好適に使用できるスピロオキサジン化合物を具体的に例示すれば、次のような化合物を例示することができる。

【0055】1) 1' - メトキシカルボニルメチル - 8'' - メトキシ - 6'' - (4 - メチルビペラジノ) ジスビロ(シクロヘキサン - 1, 3' - (3H) インドール - 2' - (1' H), 3'' - (3H) ナフト(3, 2 - a) (1, 4) オキサジン)

2) 6' - フルオロ - 1', 5' - ジメチル - 6'' - モルホリノジスビロ(シクロヘキサン - 1, 3' - (3H) インドール - 2' - (1' H), 3'' - (3H) ナフト(3, 2 - a) (1, 4) オキサジン)

3) 6' - フルオロ - 5' - メチル - 1' - イソブチル

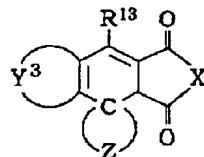
$$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} & \text{O} \\ || & || & || \\ -\text{O}- & -\text{C}- & -\text{OC}- \\ \text{Z} & \text{Y}^3 & \text{Y}^3 \end{array}$$

- 6'' - モルホリノジスビロ(シクロヘキサン - 1, 3' - (3H) インドール - 2' - (1' H), 3'' - (3H) ナフト(3, 2 - a) (1, 4) オキサジン)
 4) 3', 3' - ジメチル - 1' - イソブチル - 6'' - インドリノジスビロ(3H) インドール - 2' - (1' H), 3'' - (3H) ナフト(3, 2 - a) (1, 4) オキサジン

5) 3', 3' - ジメチル - 1' - イソブチル - 6'' - (3H) インドール - 2' - (1' H), 3'' - (3H) ナフト(3, 2 - a) (1, 4) オキサジン
 10 また、本発明で好適に用いられるフルギド化合物は一般式(6)で表すことができる。

【0056】

【化14】

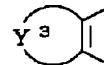


(6)

20 【0057】(但し、

【0058】

【化15】



【0059】はそれぞれ置換基を有していてもよい二価の芳香族炭化水素基または二価の不飽和複素環基であり、R¹³は、アルキル基、アリール基または一価の複素環基であり、

30 【0060】

【化16】

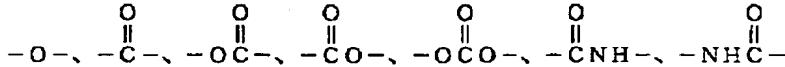


【0061】は、ノルボルニリデン基またはアダマンチリデン基であり、Xは、酸素原子、
 基 > N - R¹¹、
 基 > N - A¹ - B¹ - (A¹)_n - (B¹)_m - R¹¹、
 基 > N - A¹ - A¹、または
 基 > N - A¹ - R¹¹である

(ここで、R¹¹は、水素原子、アルキル基またはアリール基であり、A¹、A¹およびA¹は、同一もしくは異なり、アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基またはアルキルシクロアルカソージイル基であり、B¹およびB¹は、同一もしくは異なってもよい

【0062】

【化17】



【0063】であり、 m および n は、それぞれ独立して0または1を示すが、 m が0の時 n は0であり、R¹⁵は、アルキル基、ナフチル基またはナフチルアルキル基であり、A'は、ナフチル基であり、R¹⁶は、ハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基である。】。

上記式(6)中、

【0064】

【化18】



【0065】で示される二価の芳香族炭化水素基または二価の不飽和複素環基は、前記式(4)における基と同様であり、これらの各基の置換基としては特に制限されないが、例えば、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子：メチル基、エチル基等の炭素数1～10のアルキル基：メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基：フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～10のアリール基：炭素数7～14のアルコキシアリール基（炭素数1～4のアルコキシ基で置換された炭素数6～10のアリール基）：ジメチルアミノ基、ビロリジニル基、ビペリジニル基、モルホリノ基等の炭素数1～10の置換アミノ基：ニトロ基：シアノ基等を例示することができる。

【0066】上記式(6)中、R¹⁵で示されるアルキル基、アリール基および複素環基は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、および、酸素原子、窒素原子、またはイオウ原子を環構成原子として1～2個含む5～7員環またはこれとベンゼン環との縮合環から誘導される一価の基を挙げることができる。該アルキル基を具体的に例示すると、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロプロピル基等を挙げができる、また該アリール基を具体的に例示すると、フェニル基、トリル基、キシリル基等を挙げができる、また、該複素環基を具体的に例示すると、ビロール環、ビリジン環、キノリン環、ビペリジン環等の含窒素複素環；フラン環、ベンゾフラン環、オキソラン環等の含酸素複素環；チオフェン環、ベンゾチオフェン環、チオラン環等の含硫黄複素環に基づく基を挙げができる。

【0067】上記式(6)中Xが>N-R¹⁶であるとき、R¹⁶で示されるアルキル基、アリール基は上記R¹⁵と同様である。Xが>N-A'-B'-A²、-(B²)、-R¹⁵、>N-A'-A'、または>N-A'-R¹⁶であるとき、A'、A'およびA'で示されるアルキレン基は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等の炭素数1～4の基であることが好ましく、アルキリデン基は、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基等の炭素数2～4の基であることが好ましく、また、シクロアルキレン基は、シクロヘキシレン基が好ましく、さらにアルキルシクロア

ルカンジイル基は、ジメチルシクロヘキサンジイル基が好ましい。

【0068】また、上記式(6)中Xが>N-A'-B'-A²、-(B²)、-R¹⁵であるとき、R¹⁵で示されるアルキル基は上記R¹⁵と同様であり、ナフチルアルキル基は、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等の炭素数1～14の基であることが好ましい。

【0069】上記式(6)で示されるフルギド化合物のなかでも、フォトクロミック作用の耐久性等を勘案すると、R¹⁵がアルキル基であり、Xが>N-R【ただし、Rは炭素数1～4のシアノアルキル基、炭素数1～4のニトロアルキル基、または炭素数3～9のアルコキシカルボニルアルキル基（炭素数1～4のアルコキシ基と炭素数1～4のアルキレン基を含む）である。】であり、

【0070】

【化19】



20 【0071】はアダマンチリデン基であり、

【0072】

【化20】



【0073】は、炭素数6～10のアリール基、または炭素数7～14のアルコキシアリール基（炭素数1～4のアルコキシ基で置換された炭素数6～10のアリール基）で置換されていてもよい複素環基、特にチオフェン環から誘導される基である化合物が好ましい。

30 【0074】本発明において好適に使用できるフルギド化合物を具体的に例示すると、次のような化合物を例示することができる。

【0075】フルギド化合物：

- 1) N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-4-メチル-2-フェニルスピロ(5, 6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7, 2-トリシクロ[3. 3. 1. 1]デカン)
- 2) N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-2-(p-メトキシフェニル)-4-メチルスピロ(5, 6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7, 2-トリシクロ[3. 3. 1. 1]デカン)
- 3) N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-4-メチルスピロ(5, 6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7, 2-トリシクロ[3. 3. 1. 1]デカン)
- 4) 6, 7-ジヒドロ-N-メトキシカルボニルメチル-4-メチル-2-フェニルスピロ(5, 6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7, 2-トリシクロ[3. 3. 1. 1]デカン)

- 5) 6, 7-ジヒドロ-4-メチル-2-(p-メチルフェニル)-N-ニトロメチルスピロ(5, 6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7, 2-トリシクロ[3. 3. 1. 1]デカン)
- 6) N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-4-シクロプロビル-3-メチルスピロ(5, 6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7, 2-トリシクロ[3. 3. 1. 1]デカン)
- 7) N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-4-シクロプロビルースピロ(5, 6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7, 2-トリシクロ[3. 3. 1. 1]デカン)

本発明における硬化性組成物をメガネレンズに使用する場合は、グレーまたはブラウン等の色調が好まれるが、このような色調は単一のフォトクロミック化合物では得られないために、二種以上の異なるフォトクロミック化合物を混合する方法が採用される。上記したフルギド化合物及びスピロオキサジン化合物は一般に橙～青に発色するが、これに黄～橙に発色するクロメン化合物を混合することにより、グレー、ブラウン等の中間色を得ることができる。

【0076】本発明において、フォトクロミック化合物の配合比は全重合性単量体100重量部に対して、0.001～10重量部の範囲であり、0.001重量部より少ないとフォトクロミック特性の耐久性を損なうことになり、また、10重量部より多いときには硬化体の初期着色が大きくなる。フォトクロミック化合物の配合比は、全重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.01～5重量部、より好ましくは0.01～1重量部の範囲で用いられ、この範囲において耐久性と初期着色のバランスのとれた最も良好なフォトクロミック性能が得られる。

【0077】本発明のフォトクロミック硬化性組成物には、更に離型剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料等の各種安定剤、添加剤を必要に応じて混合して使用することができる。

【0078】本発明のフォトクロミック硬化性組成物に紫外線安定剤を混合して使用すると、フォトクロミック化合物の耐久性をさらに向上させることができるために好適である。また、紫外線安定剤としては、ヒンダードアミン光安定剤、ヒンダードフェノール光安定剤、イオウ系酸化防止剤を好適に使用することができる。

【0079】紫外線安定剤の使用量は特に制限されるものではないが、通常は、全重合性単量体100重量部に対して各紫外線安定剤の配合量が0.001～10重量部、さらに0.01～1重量部の範囲であることが好適である。

【0080】更に、フルギド化合物とクロメン化合物とを併用する場合には、亜リン酸エステル化合物を加える

ことにより、これらのフォトクロ化物の混合色の経時的な変化を抑えることができる。したがって、フルギド化合物とクロメン化合物とを併用する系に上記した紫外線安定剤と亜リン酸エステル化合物の両者を使用することは、本発明において最も好適である。亜リン酸エステル化合物の配合量は、全重合性単量体100重量部に対して、0.001～10重量部、さらに0.01～1重量部であることが好ましい。

【0081】更に又、赤外線吸収剤を混合して使用すると、フォトクロミック作用の他にも赤外線吸収能も有するフォトクロミック硬化体を得ることができる。赤外線吸収剤としてはポリメチレン系化合物、ジイモニウム系化合物、シアニン系化合物、アントラキノン系化合物、アルミニウム系化合物が使用できるが、分子吸光係数が大きく、小量の添加で効果を發揮するジイモニウム系化合物が好適である。

【0082】赤外線吸収剤の配合量は、全重合性単量体100重量部に対して、0.0001～1重量部、さらに0.001～0.01重量部であることが好ましい。

【0083】本発明の硬化性組成物から硬化体を得る重合方法は特に限定的でなく、公知のラジカル重合方法を採用できる。重合開始手段は、種々の過酸化物やアゾ化合物などのラジカル重合開始剤の使用、又は、紫外線、 α 線、 β 線、 γ 線等の照射あるいは両者の併用によって行うことができる。代表的な重合方法を例示すると、エラストマーガスケット又はスペーサーで保持されているモールド間に、ラジカル重合開始剤を混合した本発明のフォトクロミック組成物を注入し、空気炉中で硬化させた後、モールドより取り外す注型重合が採用される。

【0084】ラジカル重合開始剤としては特に限定されず、公知のものが使用できるが、代表的なものを例示すると、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド等のシアシルパーオキサイド；t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネット、t-ブチルパーオキシネオデカネート、クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；ジイソブロビルパーオキシジカルボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカルボネート等のパーカーボネート；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等をあげることができる。

【0085】ラジカル重合開始剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、前記の単量体の組成によって異なり、一概に限定できないが、一般的には、全重合性単量体100重量部に対して0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部の範囲が好適である。

【0086】重合条件のうち、特に温度は得られる硬化体の性状に影響を与える。この温度条件は、開始剤の種類と量や単量体の種類によって影響を受けるので一概に

限定はできないが、一般的に比較的低温で重合を開始し、ゆっくりと温度を上げていき、重合終了時に高温下に硬化させる所謂テーパ型の2段重合を行うのが好適である。重合時間も温度と同様に各種の要因によって異なるので、予めこれらの条件に応じた最適の時間を決定するのが好適であるが、一般に2~40時間で重合が完結するように条件を選ぶのが好ましい。

【0087】さらに、上記の方法で得られる硬化体は、その用途に応じて以下のような処理を施すこともできる。即ち、分散染料などの染料を用いる染色、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム、スズ、タンクスチレン等のゾルを主成分とするハードコート剤や、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物の薄膜の蒸着や有機高分子の薄膜の塗布による反射防止処理、帯電防止処理等の加工および2次処理を施すことも可能である。

【0088】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、(B)成分に対する一般式(1)で示される2官能重合性単量体の溶解度が高いために、容易に液状の硬化性組成物を得ることができ、このために操作性に優れる。しかも高屈折率という優れた光学特性を有し、さらにフォトクロミック化合物を加えた場合には発色濃度、耐久性ともに高く、十分実用的である。従って、本発明の硬化性組成物を重合して得られる硬化体は、高屈折率の有機ガラス、特に光学材料として有用であり、また、フォトクロミック化合物を加えた場合には、フォトクロミック性を有する高屈折率光学材料として有用であり、例えば、メガネレンズやフォトクロミックレンズ等の用途に好適に使用することができる。

【0089】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するために、実施例を掲げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0090】以下の例で使用した化合物及び略称は下記の通りである。

【0091】(1) 一般式(1)で示される2官能重合性単量体

TB : 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン

TBA : 2, 2-ビス(4-アクリロイルオキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン

TBP : 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシソプロポキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン

(2) 一般式(1)で示される2官能重合性単量体及び一般式(2)で示される单官能重合性単量体からなる重合性単量体

TB2 : TBのモノエステル体2重量%を含むTB

TB10 : TBのモノエステル体10重量%を含むTB

TB20 : TBのモノエステル体20重量%を含むTB

TB50 : TBのモノエステル体50重量%を含むTB
TBA10 : TBAのモノエステル体10重量%を含むTBA

TBP10 : TBPのモノエステル体10重量%を含むTBP

(3) (B) 成分の重合性単量体

GMA : グリシジルメタクリレート

BzMA : ベンジルメタクリレート

MS : α -メチルスチレン

St : スチレン

4G : テトラエチレングリコールジメタクリレート

MPSM : 4, 4'-ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド

DVB : ジビニルベンゼン

(4) フォトクロミック化合物

C1 : スピロ[ビシクロ[3.3.1]ノナン-9, 2'-[2H]ベンゾ[h]クロメン]

S1 : 6'-フルオロー-1', 5'-ジメチル-6"-モルホリノジスピロ(シクロヘキサン-1, 3'-(3H)インドール-2'-(1'H), 3"-(3H)ナフト(3, 2-a)(1, 4)オキサジン)

F1 : N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-2-(p-メトキシフェニル)-4-メチルスピロ(5, 6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシミド-7, 2-トリシクロ[3.3.1.1]デカン)

実施例1

一般式(1)で示される2官能重合性単量体及び一般式(2)で示される单官能重合性単量体からなる重合性単量体として、TBのモノエステル体10重量%を含むTB

とTBのモノエステル体の混合物(TB10)10gに、(B)成分としてスチレンを一般式(1)で示される2官能重合性単量体及び一般式(2)で示される单官能重合性単量体からなる重合性単量体が溶解するまで、よく搅拌しながら室温(20°C)で加えた。このときの(B)成分100gに溶解する一般式(1)で示される2官能重合性単量体及び一般式(2)で示される单官能重合性単量体からなる重合性単量体の重量(g)を

(A)成分の溶解度として、そのとき一般式(1)で示される2官能重合性単量体及び一般式(2)で示される单官能重合性単量体からなる重合性単量体に含まれるTBの重量(g)を单量体(1)の溶解度として表した。

【0092】結果を表1に示した。
【0093】実施例2~8

表1に示した一般式(1)で示される2官能重合性単量体及び一般式(2)で示される单官能重合性単量体からなる重合性単量体及び(B)成分を用いた他は実施例1と同様に溶解度を測定した。結果を表1に示した。

【0094】比較例1~5

実施例1~5の一般式(1)で示される2官能重合性単量体及び一般式(2)で示される单官能重合性単量体か

21

らなる重合性单量体において用いた一般式(1)で示される2官能重合性单量体のみを用いて実施例1と同様に溶解度を測定した。結果を表1に示した。

【0095】実施例1～3と比較例1～3は種々の共重合单量体に対して、TB10とTBとの溶解度を比較したものである。いずれの場合も、TBに比べてTB10

表1

No.	(A) 成分 ⁽¹⁾		(B) 成分	(A) 成分の溶解度	单量体(1) の溶解度 ⁽²⁾
	組成物	性状			
実 施 例	1 TB10	固体	St	198	178
	2 TB10	固体	BzMA	78	70
	3 TB10	固体	4G	23	21
	4 TBA10	固体	BzMA	68	61
	5 TBP10	粘稠体	BzMA	無制限	無制限
	6 TB6	固体	BzMA	63	60
	7 TB20	粘稠体	BzMA	無制限	無制限
	8 TB50	粘稠体	BzMA	無制限	無制限
比 較 例	1 TB	固体	St	145	145
	2 TB	固体	BzMA	56	56
	3 TB	固体	4G	15	15
	4 TBA	固体	BzMA	50	50
	5 TBP	固体	BzMA	115	115

*1) (A) 成分：一般式(1)で示される2官能重合性单量体及び一般式(2)で示される单官能重合性单量体からなる重合性单量体

*2) [(A) 成分の溶解度] × [一般式(1)で示される2官能重合性单量体の(A)成分中の含有率]

【0097】実施例9

一般式(1)で示される2官能重合性单量体及び一般式(2)で示される单官能重合性单量体からなる重合性单量体としてTB10を44重量部、(B)成分としてGMA5重量部及びBzMA51重量部を室温で2時間混合攪拌した。その混合溶液の中に、フォトクロミック化合物としてC1を0.05重量部、ラジカル重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネートを1重量部添加してよく混合した。この混合液をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された铸型の中へ注入し、注型重合を行った。重合は空気炉を用い、30℃から90℃で18時間かけ、徐々に温度を上げていき、90℃に2時間保持した。重合終了後、铸型を空気炉から取り外し、放冷後、硬化体を铸型のガラス型から取り外した。

【0098】得られたフォトクロミック硬化体(厚み2mm)に、浜松ホトニクス製のキセノンランプL-2480(300W)SHL-100をエアロマスフィルター(コーニング社製)を介して20℃±1℃、硬化体表面でのビーム強度365nm=2.4mW/cm²、245nm=24μW/cm²で120秒照射して発色させ、下記の各種フォトクロミック特性を測定した。

【0099】・最大吸収波長(λ_{max}(nm))：(株)大塚電子工業製の分光光度計MCPD1000により、この硬化体の発色後のλ_{max}を求めた。

【0100】・発色濃度：ε(120)-ε(0)を求め、発色濃度とした。但し、ε(120)は、上記条件

の方が溶解度の大きいことが分かる。実施例4及び5もそれぞれ比較例4及び5に比べて溶解度が大きくなっていることが分かる。

【0096】

【表1】

にて光を120秒照射し、発色させた時のフォトクロミック化合物の最大吸収波長における吸光度であり、ε(0)は、光を照射する前の発色時と同じ吸収波長での吸光度である。

【0101】・フォトクロミック耐久性：スガ試験機(株)製キセノンフェードメーターFA-25AX-HCにより疲労寿命を測定し、フォトクロミック耐久性とした。疲労寿命は、重合体をキセノンフェードメーターに200時間照射した後、上記記載の方法にて硬化体を発色させ、その時のフォトクロミック化合物の発色に基づく最大吸収波長における吸光度を、フェードメーター照射前の発色での吸光度に対する割合(%)で表した。

【0102】また、得られた硬化体の光学物性は下記の試験法により測定した。

【0103】屈折率及びアッペ数：アタゴ(株)製アッペ屈折計を用いて、20℃における屈折率とアッペ数を測定した。接触液にはプロモナフタレンを使用した。

【0104】測定した結果を表2に示した。

【0105】実施例10～20

表2に示した一般式(1)で示される2官能重合性单量体及び一般式(2)で示される单官能重合性单量体からなる重合性单量体、(B)成分及びフォトクロミック化合物を用いた他は実施例9と同様に重合し、フォトクロミック硬化体を得た後、各種フォトクロミック特性を測定した。結果を表2に示した。

【0106】

【表2】

表 2

No.	重合性单量体(重量部)		フォトカロ化合物 (重量部)	屈折率	アッペ数	λ_{\max} (nm)	発色温度 (Abs)	耐久性 (%)
	(A) 成分	(B) 成分						
実施例	9 TB10:44	GMA:5, BzMA:51	C1:0.05	1.585	36	452	1.03	83
	10 TB10:44	GMA:5, BzMA:51	S1:0.05	1.585	36	590	0.73	87
	11 TB10:44	GMA:5, BzMA:51	F1:0.05	1.585	36	586	0.68	48
	12 TB10:55	GMA:5, BzMA:30, MS:10	C1:0.05	1.591	35	452	1.00	82
	13 TB20:70	GMA:5, BzMA:15, MS:10	C1:0.05	1.591	34	452	0.98	85
	14 TB50:70	GMA:5, 4G:15, MS:10	C1:0.05	1.588	36	452	0.99	83
	15 TBA10:35	GMA:5, BzMA:60	C1:0.05	1.581	36	452	1.05	80
	16 TBP10:50	GMA:5, BzMA:45	C1:0.05	1.582	36	452	0.94	86
	17 TB10:44	GMA:5, BzMA:51	C1:0.10	1.585	36	452	1.12	91
	18 TB10:44	GMA:5, BzMA:51	C1:0.01	1.585	36	452	0.81	70
実施例	19 TB10:40	GMA:5, BzMA:30, MS:10	C1:0.05	1.591	35	452	0.52	92
	20 TB10:40	GMA:5, BzMA:30, MS:10	F1:0.12	1.591	35	588	0.83	81
			S1:0.10			452	0.50	90
						590	0.82	92

* 1) (A) 成分：一般式 (1) で示される2官能重合性单量体及び一般式 (2) で示される单官能重合性单量体からなる重合性单量体

[0107] 比較例 6～13

比較例 6～13において、重合性单量体として表3に示した化合物を用いた以外は実施例9と全く同様に実施した。結果を表3に示した。

[0108] 比較例 6、7は実施例の一般式 (1) で示される2官能重合性单量体及び一般式 (2) で示される单官能重合性单量体からなる重合性单量体をTBに置き換え、(B) 成分はほとんど変えずに重合しようしたものである。室温で搅拌すると、比較例6、7の組成物は均一な溶液にならないため、透明な硬化体が得られず、屈折率その他の物性を測定することができなかつた。また、TBを溶解させるために60℃に加熱して搅拌すると、搅拌中に重合が進行し、均一な硬化体が得られず、物性を測定することができなかつた。

表 3

No.	重合性单量体(重量部)		フォトカロ化合物 (重量部)	屈折率	アッペ数	λ_{\max} (nm)	発色温度 (Abs)	耐久性 (%)
比較例	6 TB:44, GMA:5, BzMA:51	C1:0.05	成型できないため、測定不能 成型できないため、測定不能	1.594 1.594 1.594 1.594 1.594 1.591 1.587	32 32 32 32 32 34 32	452 590 588 452 588 452 452	0.86 0.89 0.52 0.47 0.79 0.70 0.80	54 64 12 58 14 27 37
	7 TB:55, GMA:5, BzMA:30, MS:10	C1:0.05						
	8 TB:55, GMA:5, St:40	C1:0.05						
	9 TB:55, GMA:5, St:40	S1:0.05						
	10 TB:55, GMA:5, St:40	F1:0.05						
	11 TB:55, GMA:5, St:40	C1:0.05						
	12 MPSM:30, GMA:5, BzMA:65	C1:0.05						
	13 DVB:50, GMA:5, BzMA:45	C1:0.05						

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C09K 9/02

C09K 9/02

B

G02B 1/04

G02B 1/04

G03C 1/73

503

G03C 1/73

503